

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009572483

WPI Acc No: 1993-266029/199334

XRAM Acc No: C93-118523

Stable aq. dispersion esp. useful as jet inks - comprises triblock polymer dispersant contg hydrophilic polyacrylic hydrophilic, and polymethacrylate binding to particulate solids and C is different from A and B

Patent Assignee: DU PONT DE NEMOURS & CO E I (DUPO); DU PONT DE NEMOURS & CO INC E I (DUPO)

Inventor: DICKER I B; HERTLER W R; MA S

Number of Countries: 007 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 556649	A1	19930825	EP 93101701	A	19930204	199334 B
JP 7053841	A	19950228	JP 9329514	A	19930219	199517
US 5519085	A	19960521	US 92838181	A	19920220	199626
			US 94188349	A	19940128	
			US 95512048	A	19950807	
JP 2675956	B2	19971112	JP 9329514	A	19930219	199750
EP 556649	B1	19990623	EP 93101701	A	19930204	199929
DE 69325401	E	19990729	DE 625401	A	19930204	199936
			EP 93101701	A	19930204	

Priority Applications (No Type Date): US 92838181 A 19920220; US 94188349 A 19940128; US 95512048 A 19950807

Cited Patents: DE 3115532; EP 518489; US 4597794; US 5085698

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 556649	A1	E	17	C09D-011/00	
				Designated States (Regional): DE FR GB IT NL	
JP 7053841	A		15	C08L-053/00	
US 5519085	A		10	C08L-029/04	Cont of application US 92838181 Cont of application US 94188349
JP 2675956	B2		13	C09D-011/00	Previous Publ. patent JP 7053841
EP 556649	B1	E		C09D-011/00	
				Designated States (Regional): DE FR GB IT NL	
DE 69325401	E			C09D-011/00	Based on patent EP 556649

Abstract (Basic): EP 556649 A

Dispersion comprises: (a) aq. carrier medium; (b) particulate solid; and (c) ABC triblock polymer in which endblock A is hydrophile, B block is a polymer capable of binding to (b), and endblock C is different from A or B and is hydrophobic or hydrophilic.

Pref. (b) is a pigment and (a) comprises water and an organic solvent.

A block: is pref. poly(vinyl alcohol), acrylic(co)polymer or polyethylene oxide. B block, pref. binds to the particulate matter through hydrophobic interactions, and is poly (n-butyl methacrylate); or to particulate solid through aromatic interactions, and is a homo- or copolymer of either benzyl methacrylate or 2-phenylethylmethacrylate; or to particulate solid through ionic bonds, and comprises basic gps. and the solid comprises acidic gps.; or to particulate solid through covalent bonding. C block is pref. hydrophilic or hydrophobic and is prepd. from monomers from butyl

methacrylate and ethoxytriethylene glycol methacrylate (ETEGMA) ABC triblock is pref. prepd. from monomers from: (meth)acrylates, vinylaromatics, diene hydrocarbons, lactones, lactams, oxazolines, epoxide, oxetanes, thioepoxide, alkyl vinyl ethers, and trialkyl silyl vinyl ethers.

Pref. dispersion further contains an organic component from a gp. including organic solvent, polymene binders, latex emulsions, surfactants and thixotropic agents. Particulate solid has size 0.01-5 microns and is from pigments, colloidal silver halide, metallic flake, herbicides, insecticides and biomaterials.

USE/ADVANTAGE - Stable aq. dispersion is useful for coatings, e.g. paints and colour films for imaging applications; and are esp. useful for various types of ink, partic. for ink jet printing, including thermal ink jet printing. Stability may be adapted to the requirements of a particular jet printer to provide a balance of light stability, smear resistance, viscosity, surface tension, optical density and crust resistance.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5519085 A

An aqueous dispersion comprising: (a) an aqueous carrier medium comprising water and at least one water soluble organic component; (b) a particulate solid having functional gps. on the surface of it; and (c) an ABC triblock polymer where (1) the A block is an end block and is a water soluble hydrophilic polymer, (2) the B block is a polymer having functional groups, and (3) the C block is an end block, different from the A block and the B block, and is a polymer which is soluble in the at least one water soluble organic component in the aqueous carrier medium; where the functional gps. on the surface of the particulate solid are bound to the functional gps. on the B block.

Dwg.0/0

Title Terms: STABILISED; AQUEOUS; DISPERSE; USEFUL; JET; INK; COMPRISE; TRI
; BLOCK; POLYMER; DISPERSE; CONTAIN; HYDROPHILIC; POLYACRYLIC;
HYDROPHILIC; POLYMETHACRYLATE; BIND; PARTICLE; SOLID

Derwent Class: A14; A25; A97; G02

International Patent Class (Main): C08L-029/04; C09D-011/00

International Patent Class (Additional): C08K-003/00; C08L-053/00;
C09D-005/02; C09D-011/10; C09D-017/00; C09D-153/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A07-B; A12-B01A; A12-W07D; G02-A02B; G02-A04A

Polymer Indexing (PS):

<01>

- *001* 017; D60 F07-R G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 D11 D19 D18 D31 D92 G0395-R D88 D93 F34; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D82 F47; R00657 G0395 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D88 F41; R24007 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D63 D91 F41; H0033 H0011; H0077 H0044 H0011; P1730 P1694; P0088-R; P0055; P0975 P0964 F34
- *002* 017; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 G0384-R G0102-R D18 G0817-R D54 D02 G2131-R F43 G2084-R F71 G2324 D23 D22 D41 D42 G1558-R F47 G1605-R G1592 D31 F34 G2006-R F00 G0588-R D11 F86; H0033 H0011; H0077 H0044 H0011; P0055; P0839-R F41 ; P0635-R F70; P0964-R F34; P1467-R F00; P1741; P0088
- *003* 017; G0339-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D63 F41 D11 D19 D18 D31 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F34 G0419 G0384 G0339 D58 H0204; H0033 H0011; H0077 H0044 H0011; P0088
- *004* 017; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41

D11 D19 D18 D31 D92; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51
D53 D58 D60 D84 F36 F35; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10
D51 D53 D58 D63 F41 D11 D92 F34; R01606 G0384 G0339 G0260 G0022 D01
D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D88 F08 F07 F41; H0033 H0011; H0077
H0044 H0011; P0088

005 017; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41
D11 D92 F34; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58
D60 D83 F36 F35; G0806 G0022 D01 D51 D53 D11 D10 D12 F34 F86 F87
D58 D87 D93

006 017; ND01; ND04; B9999 B3407 B3383 B3372; B9999 B3509 B3485 B3372;
Q9999 Q9110; Q9999 Q8708 Q8606; Q9999 Q6746 Q6702; Q9999 Q8593;
Q9999 Q8797 Q8775; Q9999 Q7158-R Q7114

<02>

001 017; D01 D11 D10 D50 D82; H0000; H0237-R; H0191; P0975 P0964 F34;
M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2200; M9999 M2017; M9999 M2813

002 017; B9999 B5094 B4977 B4740

<03>

001 017; P0000

002 017; Q9999 Q6791; B9999 B3521 B3510 B3372; Q9999 Q6746 Q6702; Q9999
Q8593; Q9999 Q8708 Q8606; Q9999 Q8797 Q8775; Q9999 Q7158-R Q7114

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53841

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/00	LLV			
C 0 8 K 3/00				
C 0 9 D 11/00	PSZ			
11/10	PTS			

審査請求 有 請求項の数28 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平5-28514

(22) 出願日 平成5年(1993)2月19日

(31) 優先権主張番号 8 3 8 1 8 1

(32) 優先日 1992年2月20日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023874

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 シェアウーフワー・マー

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317、
チャッツフォード、コンステイテューショ
ンドライブ29

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ABCトリブロックポリマー分散剤を含む水性分散物

(57) 【要約】

【目的】 改善された安定性を有しそして水性インクジ
ェットインク組成物としての使用に特に良く適している
水性分散物の提供。

【構成】 この水性分散物は水または水と少なくとも一
種の有機成分を含む水性キャリア媒体；粒状固体、好ま
しくは顔料；並びに親水性ポリマーであるAブロック、
粒状固体に結合することができるポリマーであるBブロ
ック、及び疎水性または親水性ポリマーである、Aまた
はBブロックとは異なるCブロックを含み、そしてA及
びCブロックが末端ブロックであるABCトリブロック
ポリマーを含む。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (a)水性キャリア媒体、
(b)粒状固体、並びに
(c)親水性ポリマーであるAブロック、粒状固体に結合することができるポリマーであるBブロック、及び疎水性または親水性ポリマーである、AまたはBブロックとは異なるCブロックを含み、そしてA及びCブロックが末端ブロックであるABCトリブロックポリマーを含む、改善された安定性を有する水性分散物。
- 【請求項2】 粒状固体が顔料でありそして該水性キャリア媒体が水及び有機溶媒を含む、請求項1記載の分散物。
- 【請求項3】 Aブロックが、ポリ(ビニルアルコール)、アクリル系ホモポリマー、アクリル系コポリマー及びポリエチレンオキシドから成る群から選ばれる、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項4】 Aブロックが、酸モノマー、アミノモノマー及び水溶性モノマーから成る群から選ばれたモノマーから製造されたアクリル系ホモポリマーまたはコポリマーである、請求項3記載の分散物。
- 【請求項5】 該モノマーが中和剤によって中和される、請求項4記載の分散物。
- 【請求項6】 該モノマーがAブロックの総重量を基にして10～100重量%の範囲にある、請求項4記載の分散物。
- 【請求項7】 Aブロックが該ブロックポリマーの総重量を基にして約10～90重量%を構成する、請求項1記載の分散物。
- 【請求項8】 Bブロックが疎水性相互作用を通じて粒状固体に結合する、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項9】 Bブロックがポリ(n-ブチルメタクリレート)である、請求項8記載の分散物。
- 【請求項10】 Bブロックが芳香族相互作用を通じて粒状固体に結合する、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項11】 Bブロックがベンジルメタクリレートのホモポリマーまたはコポリマーである、請求項10記載の分散物。
- 【請求項12】 Bブロックが2-フェニルエチルメタクリレートのホモポリマーまたはコポリマーである、請求項10記載の分散物。
- 【請求項13】 Bブロックがイオン結合を通じて粒状固体に結合する、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項14】 Bブロックが塩基性基を含みそして粒状固体が酸性基を含む、請求項13記載の分散物。
- 【請求項15】 Bブロックが共有結合を通じて粒状固体に結合する、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項16】 Cブロックが親水性である、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項17】 Cブロックが疎水性である、請求項1または2記載の分散物。

- 【請求項18】 Cブロックが、ブチルメタクリレート及びエトキシトリエチレングリコールメタクリレートから成る群から選ばれたモノマーから製造される、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項19】 ABCトリブロックが、メタクリレート、アクリレート、ビニル芳香族、ジエン炭化水素、ラクトン、ラクタム、オキサゾリン、エポキシド、オキセタン、チオエポキシド、アルキルビニルエーテル及びトリアルキルシリルビニルエーテルから成る群から選ばれたモノマーから製造される、請求項1記載の分散物。
- 【請求項20】 ABCトリブロックが、一般構造式：

$$\text{CH}_2 : \text{CRC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_1$$
 【式中、RはHまたはメチルであり、R₁は1～4個の炭素原子を有するアルキルまたはフェニルであり、そしてnは1～20である】のオリゴエーテル部位を有するモノマーから製造される、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項21】 該モノマーが、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート及びメトキシトリエチレングリコールメタクリレートから成る群から選ばれる、請求項20記載の分散物。
- 【請求項22】 ABCトリブロックがメタクリル酸//フェニルエチルメタクリレート//エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(13//10//4)である、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項23】 ABCトリブロックがメタクリル酸//フェニルエチルメタクリレート/ジメチルアミノエチルメタクリレート//エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(13//8/2//4)である、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項24】 ABCトリブロックがジメチルアミノエチルメタクリレート/メチルメタクリレート//フェニルエチルメタクリレート//エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(7.5/5//10//4)である、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項25】 有機溶媒、重合体バインダー、水溶性ポリマー、水分散性ラテックスエマルジョン、増粘剤、融合助剤、界面活性剤、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、チキソトロップ剤及び被膜助剤から成る群から選ばれた少なくとも一種の有機成分を更に含む、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項26】 有機溶媒が少なくとも一個のヒドロキシ基を有する水溶性有機溶媒である、請求項2記載の分散物。
- 【請求項27】 粒状固体が約0.01～5ミクロンのサイズを有する、請求項1または2記載の分散物。
- 【請求項28】 粒状固体が、顔料、コロイド状銀ハロゲン化物、金属燐フレーク、除草剤、殺虫剤及び生体材料から成る群から選ばれる、請求項1記載の分散物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は、改善された安定性を有する分散物に関し、そして、さらに特に、顔料分散剤がABCトリブロックポリマーである、改善された安定性を有するインクジェットプリンターのための水性の顔料入りのインクに関する。

【0002】

【発明の背景】インクジェット印刷は、デジタル信号が媒介基体例えば紙または透明フィルムの上にインクの小滴を作り出すノンインパクトプリント方法である。サーマルインクジェット印刷においては、インクを蒸発させるために抵抗加熱が使用され、そしてインクはインクジェット印刷ヘッドの中のオリフィスを通して基体に向かって吐き出される。この方法は、水が熱によって蒸発されて、非常に急速でかつ劇的な局部的な組成上の変化及び温度上昇を引き起こす、ファイヤリング(firing)として知られている。これは、印刷ヘッドの寿命の間、高い頻度で繰り返して起きる。オリフィス領域においては、インクの組成は、水の蒸発によってなお水の濃度の大きいものから溶媒の濃度の大きいものへと劇的に変化し得る。これは、顔料粒子を印刷ヘッドの中のオリフィスの回りに凝集させ、そこからインクの小滴が吐き出されるプリンター機構の中のオリフィスの閉塞をついには導く可能性がある。これは、インクの小滴の方向違いまたは小滴の噴出の妨害を導くであろう。

【0003】慣用の被膜の応用においては、最終用途のための所望の物理的特性を賦与するために、多くの有機質の添加剤が使用される。この例は、ポリマーバインダー、増粘剤、チキソトロップ剤、被膜助剤等を含む。乾燥工程の間に、これらの成分は濃縮される。顔料分散物は、最終被膜のための均一性及び色品質を維持するために、このような変化を受け入れる必要がある。

【0004】水性顔料分散物は、良く知られていてそして基体の上のフィルム例えばペイントにおいて商業的に使用されてきた。顔料分散物は、一般的には非イオン性またはイオン性方法のどちらかによって安定化される。非イオン性方法においては、顔料粒子は、水の中へ拡がってエントロピーまたは立体安定化を与える水溶性で親水性の部分を持つポリマーによって安定化される。この目的のために有用な代表的なポリマーは、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体及びエチレンオキシド改質されたフェノールを含む。非イオン性方法はpH変化またはイオン性汚染に対して敏感ではないけれども、それは、多くの応用に関して最終生成物が水に敏感であるという大きな欠点を有する。かくして、インク用途等で使用される場合には、顔料は水分への暴露に際して不鮮明になる傾向がある。

【0005】イオン性方法においては、顔料粒子は、イオン含有モノマー、例えば中和されたアクリル系酸、マ

レイン酸またはビニルスルホン酸のポリマーによって安定化される。このポリマーは、荷電二重層機構によって安定化を与え、これによりイオン性反発が粒子の凝集を阻止する。中和する成分は適用の後で蒸発する傾向があるので、ポリマーは水溶解性を減らしそして最終生成物は水に敏感ではない。理想的には、立体及び荷電二重層安定化力の両方を作り出すことができるポリマー分散剤があれば、それはもっとずっとしっかりした顔料分散剤となるであろう。

【0006】ランダム及びブロック構造の両方を有するポリマー分散剤は既に開示されている。例えば、米国特許第4,597,794号は、顔料が、イオン性親水性部分及び顔料表面に接着する芳香族疎水性部分を有するポリマー中に含まれる、インクジェットプリンターのための水性インク分散物を提供する。その開示が引用によって本明細書中に組み込まれる1990年4月に出願されたUSSN 07/508,145は、水性インクジェットインクのための顔料分散剤としてABまたはBABブロックポリマーの使用を教示している。ランダム及びブロックの両方のポリマー分散剤が分散された顔料に改善された安定性を与えるけれども、もっと進歩した高品質の被膜用途のためには、一層の改善が望まれる。従って、改善された分散安定性、変化する環境に適合するための柔軟性を与え、そして改善された被膜品質を与える分散剤に対するニーズが存在する。

【0007】

【発明の要約】本発明の一つの面は、(a)水性キャリア媒体、(b)粒状固体、並びに(c)親水性ポリマーであるAブロック、粒状固体に結合することができるポリマーであるBブロック、及び疎水性または親水性ポリマーである、AまたはBブロックとは異なるCブロックを含み、そしてA及びCブロックが末端ブロックであるABCトリブロックポリマーを含む、改善された安定性を有する水性分散物を提供する。

【0008】本発明は、水混和性有機共溶媒、水性添加剤例えば増粘剤、ラテックスエマルジョン等を含む系において広い相容性を有する固体、特に顔料を含む安定な水性分散物を提供する。更に、これらの分散物が水性インクジェットインク組成物として使用される時には、それらは、極めて柔軟性でありそして系の変化例えば被膜の乾燥またはファイヤリング条件に適合することができそして凝集に対する良好な抵抗性を示しそして濃度の高いそして光沢のある発色が示された。

【0009】本発明の分散物は改善された安定性を有する。それらは、一般にインクジェットプリンター、そして特にサーマルインクジェットプリンターのための水性インクジェットインク組成物としての使用に特に良く適している。インクジェットインク組成物は、顔料ベースの着色剤インクを含む。これらのインクは、特別なインクジェットプリンターの要件に適合して、光安定性、不

鮮明性の防止、粘度、表面張力、光学濃度及びクラスト抵抗性をバランスよく与えることができる。

【0010】水性キャリア媒体

本発明の水性キャリア媒体は、水、または水と少なくとも一種の水溶性有機成分の混合物である。普通には、脱イオン水が使用される。有機成分は、有機溶媒、重合体バインダー、増粘剤、チキソトロップ剤、被膜助剤等を含んで良い。

【0011】インクジェットインクのためには、前記水性キャリア媒体は、典型的には、水と少なくとも一種の水溶性有機溶媒の混合物である。水溶性有機溶媒の代表的な例は、その開示が引用によって本明細書中に組み込まれる1990年4月11日に出版された特許出願USSN 07/508,145中に開示されている。水と水溶性有機溶媒の適切な混合物の選択は、特定の応用の要件、例えば所望の表面張力及び粘度、選択された顔料、顔料が入った被膜またはインクジェットインクの乾燥時間、及び被膜すなわちインクが印刷される媒介基体の種類に依存する。ジエチレングリコールと脱イオン水の混合物がインク

【0012】粒状固体

本発明において有用な粒状固体は、本発明の分散物の特定の用途に依存して、顔料、コロイド状銀ハロゲン化合物、金属のフレーク、除草剤、殺虫剤、または生体材料例えば素等が良い。例えば、意図された使用がインクまたはペイントである場合には、粒状固体は顔料または2種以上の顔料の混合物である。“顔料”という用語は、

【0013】選ばれた特定の粒状固体は、ABCトリブロックポリマーのBブロックと結合できなければならない。言い換えると、粒状固体は、ポリマーとの結合を可能にする“結合部位”を持たねばならない。上で述べた粒状固体の殆どものは、それらの表面に非常に特別な官能基を有する。

【0014】例えば、顔料の場合には、すべてのカーボンブラックは、製造の条件に依存して種々の度合で、それらの表面に、主に酸性的（例えばカルボキシル性、キノン性、ラクトン性またはフェノール性の基）化学吸着された酸素化されたコンプレックスを有する。顔料表面のこれらの酸性基は、塩基性官能基例えばアミンを有する分散剤のための結合部位を与える。表面に酸性または塩基性官能基を有する、またはこのような基を含むように改質される他の顔料もまた知られている。更にまた、殆どすべての有機顔料及び多くの表面処理化合物は、それらの構造中に芳香族の特徴を有し、分散剤との付加的な芳香族相互作用のための部位を供給する。有利

に使用することができる顔料の例は、アゾ、アントラキノ、チオインジゴ、オキサジン、キナクリドン、酸性染料または塩基性染料のレーキ及びトナー、銅フタロシアニン及びその誘導体、並びに種々の混合物並びにそれらの改質物を含む。

【0015】粒径は分散安定性に影響を有する。微細な粒子のブラウン運動は、粒子の凝集そして沈降を防止することを助けるであろう。かくして、分散物の特別な意図された用途の他の要件とも調和して、分散物の安定性を最適化するために、特別な粒径が選択されるべきである。

【0016】例えば、インクジェットインクにおいては、顔料粒子は、殊に通常は10ミクロン〜50ミクロンの範囲の径を有する噴出ノズルにおいては、インクジェット印刷装置を通るインクの自由な流動を可能にするために十分に小さい必要がある。加えて、最高の色の濃さ及び光沢のためには小さな粒子を使用することがまた望ましい。インクジェットインクのためには、有用な粒径の範囲は、約0.005ミクロン〜15ミクロン、そして好ましくは0.01〜5ミクロン、さらに好ましくは0.01〜1ミクロンである。

【0017】また顔料の場合には、選ばれた顔料は乾いたまたは湿った形で使用して良い。例えば、顔料は通常は水性媒体中で製造され、そして生成する顔料は水で湿ったプレスケーキとして得られる。プレスケーキの形においては、顔料は、それが乾いた形になる程度には凝集されない。かくして、水で湿ったプレスケーキの形の顔料は、乾いた顔料からインクを製造する方法におけるほど多くの解凝集を必要としない。本発明を実施する際に使用して良い代表的な市販の乾いたそしてプレスケーキの顔料は、引用によって本明細書中に組み込まれる上で述べたU.S.出願第07/508,145号中に開示されている。

【0018】金属または金属酸化物（例えば銅、鉄、銅、アルミニウム、シリカ、アルミナ及びチタニア等）の細かな粒子もまた、本発明を実施するために使用して良くそして磁気インクジェットインクの製造において応用を見出すであろう。

【0019】ABCトリブロックポリマー

本発明のABCトリブロックポリマーは、親水性ポリマーであるAブロック、粒状固体に結合することができるポリマーであるBブロック、及び親水性または疎水性ポリマーである、AまたはBブロックとは異なるCブロックを含み、そしてここでA及びCブロックが末端ブロックである。

【0020】Aブロックポリマー：Aブロックの機能は水の中の顔料の分散を容易にすることである。Aブロックは親水性または水溶性ポリマーまたはコポリマーである。幾つかの例は、ポリ（ビニルアルコール）、アクリル系ホモポリマー及びコポリマー、並びにポリエチレンオキッドである。代表的なAブロックアクリル系ポリマ

7

一は、その開示が引用によって明細書中に組み込まれる1990年4月11日に出願された特許出願USSN 07/508,145中に開示されている。その出願においては、水の中に顔料を分散させるのに役に立つ親水性ポリマーはBブロックを構成するが、本発明のポリマーにおいてはAブロックを構成するであろう。

【0021】非イオン性アクリル系Aブロックモノマー例えばエトキシトリエチレングリコールメタクリレートを使用して良い。Aブロックがアクリル系コポリマーである時には、酸、アミノ、または水溶性モノマーは、Aブロック組成の10～100%の範囲で、好ましくは20～100%の範囲で使用して良い。これらのモノマーの塩は、中和剤によって中和することによって製造される。例えば、酸モノマーに関しては、中和剤は、有機塩基例えばアミン、アルカノールアミン等、及びアルカリ金属水酸化物例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等から成る群から選んで良い。アミノモノマーは、有機または無機酸、例えば酢酸、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等によって中和して良い。アミノモノマーはまた、アルキル化剤例えばヨウ化メチル、塩化ベンジル、メチル-p-トルエンスルホネート等によって四級化しても良い。

【0022】Aブロックは、一般に重量で全ブロックポリマーの10～90%、好ましくは25～65%を構成するであろう。

【0023】Bブロックポリマー：ABCトリブロックポリマー分散剤のBブロック、即ちセンターブロックの機能は、粒状固体、例えば、顔料粒子の表面に重合体分散剤を結合することである。分散剤が粒子と同じである1個以上の結合構造を有する時には、重合体分散剤と顔料との強い相互作用が得られる。これを達成することができる普通のやり方は、ポリマーのBブロックと粒子表面との間の一般的な疎水性引力を通じてである。例えば、粒子が、疎水性表面を有するまたはそれを含むように改質されている場合には、疎水性ブロックを有するブロックポリマーは、疎水性相互作用を通じてこのような表面に結合することができる。良好な疎水性結合能力を有するBブロックの例は、ポリ(n-ブチルメタクリレート)である。

【0024】その代わりに、ブロックポリマーは、芳香族相互作用を通じて粒状固体に結合することもできる。粒子が芳香族若しくは芳香族様基を含む場合には、または粒子表面が芳香族物質によって浸透されている場合には、ABCトリブロックポリマー分散剤のBブロック中の芳香族基は、粒子との良好な結合を与えることができる。ブロックコポリマーはまた、イオン結合を通じて粒状固体に結合することができる。例えば、酸性基、例えばスルホン酸基を含む粒子は、ブロックの一つが塩基性基、例えば2-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリ

8

レートから誘導されるアミン基を含むブロックポリマーに強く結合することができる。同様に、塩基性基、例えばアミン基を含む粒子は、酸性基を通じてブロックポリマーに結合することができる。

【0025】共有結合は、ブロックポリマー分散剤を粒状固体に結合する第四の、そして殊に強い結合を与える。例えば、カルボキシル基を有する粒子は、エポキシ基を含むポリマーと反応してエステル結合を形成するであろう。かくして、Bブロック中にグリシジルメタクリレート基を含むABCトリブロックポリマーは、カルボン酸含有粒子に強い結合を形成するであろう。

【0026】本発明のポリマーのBブロックとして有利に使用することができる代表的なアクリル系ポリマーは、上で述べた特許出願USSN 07/508,145中にAブロックとして開示されている。好ましいBブロックは、ベンジルメタクリレート及び/または2-フェニルエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマーである。

【0027】Cブロックポリマー：Cブロックの機能は、水性キャリア媒体中に存在して良い有機成分の存在下で分散物の安定性を与えることである。有機成分は、しばしば水性顔料分散物の凝集の一因となる。ABCトリブロック分散剤のCブロックが有機成分中で良好な安定性を有する時には、凝集に対する抵抗性は顕著に改善され得る。Cブロックの構成要素のモノマーは有機成分の特性に依存して親水性または疎水性で良く、そしてそれらはBブロックの構成要素であるモノマーを含んで良い。Cブロックと有機成分との間の構造上の類似性は、結果として一般に良好な相溶性をもたらすであろう。かくして、n-ブチルメタクリレート及びn-ブトキシエチルメタクリレートは、ブチルセロソルブまたはブチルカルビトールと良好な相溶性を有する。ポリ(エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)は、それが親水性であるのでポリ(エチレンオキシド)並びに水と良好な相溶性を有する。Cブロックのための好ましいモノマーは、ブチルメタクリレート及びエトキシトリエチレングリコールメタクリレートである。Cブロックはまた、有機溶媒の非存在下においてさえポリマー特性を改善することに機能し得る。

【0028】ABCトリブロックの少なくとも一つのブロックが、一般構造式：



〔式中、RはHまたはメチルであり、R₁は1～4個の炭素原子を有するアルキルまたはフェニルであり、そしてnは1～20である〕のオリゴエーテル部位を有するモノマーを含むことが特に好ましい。オキシエチレン単位の数、nに依存して、これらのポリマーは、ちょうど親水性でしか水不溶性ないし完全に水溶性であり得る。ポリマーの溶解性は、オキシエチレン単位の数が増加するにつれて増加する。これらのモノマーは、本発明のポリマー分散剤の物理的特性、例えば、T_gを水性分

散物系との相溶性を維持しながら、調節するために有利に使用することができる。

【0029】これらのモノマーの幾つかの例は、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレートを含む。この式のモノマーはまた、他の種類のポリマー例えばランダムポリマー、ABブロックポリマー、BABトリブロックポリマー、分岐されたポリマー及びグラフトポリマー中で有利に使用することもできる。

【0030】本発明を実施する際に有利に選択されるABCトリブロックポリマーは、20,000未満、好ましくは15,000未満、そして典型的には1,000〜7,500の範囲の数平均分子量を有する。特に好ましいアクリル系ABCトリブロックポリマーは、その開示が引用によって本明細書中に組み込まれる1992年2月 日に出版された共に継続中の出願USSN 中に開示されている。

【0031】ABCトリブロックポリマーの合成のための方法：各々の重合体ブロックの化学的構成が他の二つとは異なる十分に規定されたABCトリブロックポリマーは、“リビング”重合を実施するための多くの新しい方法によって容易に合成することができる。かくして、エステル、エポキシド及びラク톤を基にした二元及び三元ブロックコポリマーは、Macromolecules (1985)、18、1049中でAidaらによってそしてJ. Am. Chem. Soc. (1991)、113、5903中でKurokiらによって記述されたように新規な金属ポルフィリン開始剤を使用して合成することができる。ビニルモノマーのアニオン重合は、

“Anionic Polymerization: Principles and Practice”, Academic Press, NY (1983)中でMortonによって記述されたように炭化水素並びにアクリル系のブロックコポリマーの合成を可能にする。Macromolecules (1987)、20、1729及びその中に引用された参考文献中でKobayashiらによって開示されたようなオキサゾリン、J. Macromol. Sci. Chem. (1986)、A23、495中でJonteらによって開示されたようなラクトン、並びにMacromolecules (1985)中でAoshimaらによって開示されたようなアルキルビニルエーテルのカチオン重合は、ブロックポリマーを製造する別のやり方を提供する。U.S. 4,417,034 (1983)中でWebsterによって開示されたようなアクリル系モノマーのグルーアトランスファー重合及びMacromolecules (1986)、19、1775中でSogahらによって開示されたようなシリルエノールエーテルのアルドールグルーアトランスファー重合は、ブロックポリマーを製造する特に有用な方法である。

【0032】リビング重合方法の一つを使用して、適切な開始剤への3種のモノマーすなわちモノマーのグループの順次の添加によってABCブロックポリマーが製造される。

【0033】代わりの手法は、リビングABジブロックポリマーを製造し、それに引き続いてリビング端を別のリビングポリマーのリビング端と反応させる。例えば、アニオン触媒の存在下で、ポリ(トリアルキルシリルビニルエーテル)のアルデヒド末端基は、グルーアトランスファー重合によって製造されたアルキルメタクリレートのリビングABジブロックコポリマーのシリルケテンアセタール末端基と縮合してABCトリブロックポリマーを得る。次に、その末端ブロックのトリアルキルシリルエーテル基の加水分解は、そのブロックを親水性ポリ(ビニルアルコール)ブロックに変換する。

【0034】もう一つの代わりの手法は、リビング重合のための官能性開始剤(または末端停止剤)を使用して末端官能性ABジブロックポリマーを製造することである。次に、別の末端官能性ポリマーをABブロックコポリマーの末端基と反応させてABCトリブロックポリマーを生成させることができる。

【0035】かくして、ABCトリブロックポリマー中に取り入れて良いモノマーの種類は、メタクリレート、アクリレート、ビニル芳香族、ジエン炭化水素、ラクトン、ラクタム、オキサゾリン、エポキシド、オキセタン、チオエポキシド、アルキルビニルエーテル及びトリアルキルシリルビニルエーテルである。簡単さ及び便宜性のために、リビング重合方法におけるモノマー(またはモノマーのグループ)の順次の添加によるABCトリブロックポリマーの合成が好ましい。メタクリレートモノマーのグルーアトランスファー重合がもっとも好ましい方法である。

【0036】その他の成分

当業者には知られているように、応用のための要件に依存して、分散物の特性を改質するために種々の種類の水性添加剤を使用することができる。この例は、有機共溶媒、融合助剤、水溶性ポリマー及び水分散性ラテックスエマルジョンを含む重合体バインダー、増粘剤、チキソトロップ剤、界面活性剤、被膜助剤、殺生物剤、金属イオン封鎖剤等を含む。

【0037】本発明の分散物のインクジェットインクの応用のためには、アニオン、カチオン、ノニオンまたは両性界面活性剤が、インクの総重量を基にして0.01〜5%そして好ましくは0.2〜2%の量で存在して良い。殺生物剤例えばDowicides^(R)(Dow Chemical社製)、Nuosept^(R)(Huls America, Inc.製)、Omidines^(R)(Olin Corp.製)、Nopocides^(R)(Henkel Corp.製)、Troysans^(R)(Troy Chemical Corp.製)及び安息香酸ナトリウム; 金属イオン封鎖剤例えばEDTA; 並びにその他の既知の添加剤例えば湿潤剤、粘度改質剤及びその他のアクリル系または非アクリル系ポリマーもまた、インク組成物の種々の特性を改善するために添加されて良い。

【0038】好ましい実施態様においては、本発明の分

11

散物は、当業者には知られているような任意の慣用の方法で製造することができる水性インクジェットインク組成物のための顔料分散物として用いられる。インクジェットインク組成物における好ましい調合物は、(a)水性キャリア媒体（有機顔料が選択される時にはインクの総重量を基にして約70～99.8%、好ましくは約94～99.8%；無機顔料が選択される時には約25～99.8%、好ましくは約70～99.8%）、(b)顔料（有機顔料に関しては全インク組成物の約30重量%の顔料、しかし一般的には約0.1～15重量%、好ましくは約0.1～8重量%の範囲；無機顔料（より高い比重を有する）に関しては、より高い濃度が用いられ、そしてある場合には75%ほど高い）、及び(c)ABCトリブロックポリマー（全インク組成物の約0.1～30重量%、好ましくは全インク組成物の約0.1～8重量%の範囲）である。

【0039】ジェット速度、小滴の分離長さ、小滴のサイズ及び流れ安定性は、インクの表面張力及び粘度によって大きく影響される。インクジェット印刷系での使用のために適切な顔料が入ったインクジェットインクは、20℃で約20ダイン/cm～約70ダイン/cmの範囲のそして、さらに好ましくは、30ダイン/cm～約70ダイン/cmの範囲の表面張力を持たねばならない。受け入れることができる粘度は、20℃で20cP未満、そして好ましくは約1.0cP～約10.0cPの範囲である。

【0040】工業的適用可能性

本発明のABCトリブロックポリマーは、水性媒体または混合水性-有機媒体中の有機及び無機固体のために優れた分散力を与えるようにすることができる。改善された特性を有する分散物は、被膜の用途例えばペイント及び像形成のためのカラーフィルムのために特に有用である。それらはまた、種々の種類のインク、特にインクジェットインクのために非常に有用である。

【0041】

【実施例】以下の実施例は本発明を更に例示するが本発明を限定しない。

【0042】製造1（対照）：ポリ（メタクリル酸〔48モル%〕-コ-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-コ-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕）；MAA/PEMA/ETEGMA（13/10/4）

【0043】50mLのTHF中の2.00g（11.49ミリモル）の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン及び2.3mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1M）の溶液に、23.79g（150.56ミリモル）のトリメチルシリルメタクリレート、26.1g（117.57ミリモル）の2-フェニルエチルメタクリレート（塩基性アルミナのカラムの上の通過によ

12

って精製された）及び12.2g（48.8ミリモル）のエトキシトリエチレングリコールメタクリレート（4Åのシーブの上に7日間貯蔵された）を滴加した。添加の過程の間に、温度は64.4℃に上がった。

【0044】窒素の覆いの下での室温での24時間の攪拌の後で、反応混合物に25gのメタノールを添加し、そしてそれを16時間還流してメタクリル酸からトリメチルシリル保護基を除去した。メタノールの添加に先立って、反応混合物のアリコートで¹H NMRによって分析したが、これは未反応モノマーが存在しないことを示した。

【0045】ポリ（メタクリル酸〔48モル%〕-コ-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-コ-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕）をヘキサンからの沈殿によって単離し、次に50℃の真空オープン中で24時間乾燥すると41.9gの生成物が得られた。¹H NMR分析は、トリメチルシリル保護基の完全な除去を示した。このポリマーを、20gのランダムコポリマーを6.8gの水酸化カリウム（脱イオン水中で45.6%）及び173.2gの脱イオン水と、均一な10%ポリマー溶液が得られるまで混合することによって水酸化カリウムで中和した。

【0046】製造2：ポリ（メタクリル酸〔48モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕）；MAA/PEMA/ETEGMA（13/10/4）

【0047】300mLのTHF中の22.6g（26.2mL、130ミリモル）の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン及び0.1mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1M）の溶液に、268g（304mL、1.69モル）のトリメチルシリルメタクリレートを滴加した。添加の過程の間に、反応混合物の温度はゆっくりと50℃に上がった。重合の速度を増すために、追加の1.5mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1M）を7つに分けて添加した。すべてのモノマーを添加した後で、温度は下がり始めたが、溶液を浴によって30℃に冷却した。248g（245mL、1.3モル）の2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）の添加を始めた。追加の0.6mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1M）を添加した。添加の間に、温度は48℃に上がった。添加が完了しそして温度が下がり始めた時に、溶液を31℃に冷却し、0.15mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1M）を添加し、そして128g（128mL、0.52モル）のエトキシトリエチレングリコールメタクリ

ート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）を添加漏斗から滴加した。殆ど温度変化が観察されなかったため、重合の完了を確実にするために追加の0.15 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）を添加した。¹H NMRによる溶液のアリコートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。

【0048】ポリ（トリメチルシリルメタクリレート〔48モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル％〕）の溶液に、メタノール中の350 mLの0.03 Mのフッ化テトラブチルアンモニウムを添加した。生成した混合物を16時間還流し、そして減圧下でロータリーエバポレータ中で蒸発させた。残留ポリマーを真空オープン中で48時間乾燥すると、515 gのポリ（メタクリル酸〔48モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル％〕）が得られた。生成物の¹H NMR分析は、トリメチルシリルエステル基が残留しないことを示した。

【0049】100 gのブロックポリマーをテトラヒドロフランとイソプロパノール（重量で3:2）の80 gの混合物によって予備的に濡らすことによって、ブロックポリマーを水酸化カリウムによって中和した。この混合物を、均一な10%ポリマー溶液が得られるまで、32 gの水酸化カリウム（脱イオン水中の45.6%溶液）及び788 gの脱イオン水と混合した。

【0050】製造3：ポリ（メタクリル酸〔48モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔30モル％〕-c-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔7モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル％〕）；MAA//PEMA/DMAEMA//ETEGMA（13//8/2//4）

【0051】40 mLのTHF中の2.52 g（2.93 mL、14.5ミリモル）の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン及び0.5 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）の溶液に、29.8 g（33.7 mL、189ミリモル）のトリメチルシリルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）を滴加した。添加の過程の間に、反応混合物の温度は26℃から32℃に上がった。0.5 mLの追加の触媒溶液を添加した時に、温度は50℃に上がった。温度が36℃に下がった時に、22.0 g（21.8 mL、116ミリモル）の2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）及び4.6 g（4.9 mL、29ミリモル）の2-ジメチルアミノエチルメタクリレート（蒸留によって精製された）の混

合物の添加を始めた。追加の0.5 mLの触媒溶液を添加すると、温度はゆっくりと34℃から36℃に上がった。30分の間に、温度は30℃に下がった。14.5 g（14.5 mL、58.2ミリモル）のエトキシトリエチレングリコールメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）を添加漏斗から滴加した。追加の0.5 mLの触媒溶液を添加した。40分の間に、温度は32℃に上がりそして次に室温に下がった。¹H NMRによる溶液のアリコートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。

【0052】ポリ（トリメチルシリルメタクリレート〔48モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔30モル％〕-c-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔7モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル％〕）の溶液を、45 mLの0.03 Mのメタノール性フッ化テトラブチルアンモニウムによって処理し、そして還流で8時間加熱した。溶液を減圧下でロータリーエバポレータ中で蒸発させた。残留ポリマーを真空オープン中で24時間乾燥すると、59 gのポリ（メタクリル酸〔48モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔30モル％〕-c-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔7モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル％〕）が得られた。生成物の¹H NMR分析は、トリメチルシリルエステル基が残留しないことを示した。

【0053】15 gのブロックポリマーを、均一な15%ポリマー溶液が得られるまで、4.9 gの水酸化カリウム（脱イオン水中の45.6%溶液）及び80.1 gの脱イオン水と混合することによって水酸化カリウムで中和した。

【0054】製造4：ポリ（メタクリル酸〔48モル％〕-b-2-ベンジルメタクリレート〔37モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル％〕）；MAA//BzMA//ETEGMA（13//10//4）

【0055】150 mLのTHF中の9.05 g（10.5 mL、51.9ミリモル）の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン及び2 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）の溶液に、107 g（121 mL、0.677モル）のトリメチルシリルメタクリレートを滴加した。添加の過程の間に、反応混合物の温度はゆっくりと上がり、そして追加の2 mL部分のテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）を添加した。すべてのモノマーを添加した後で、温度は57℃に上がり続けた。温度が33℃に下がった時に、91.6 g（88.6 mL、0.52モル）のベンジルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）

15

の添加を始めた。温度が39℃で平行になった時に、追加の1 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）を添加した。モノマーの添加が完了すると、温度は57℃に上がった。温度が35℃に下がった時に、51.2 g（51.2 mL、0.205モル）のエトキシトリエチレングリコールメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）を添加漏斗から滴加し、そしてこの混合物を一晩攪拌した。¹H NMRによる溶液のアリコートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。

【0056】ポリ（トリメチルシリルメタクリレート〔48モル％〕-b-ベンジルメタクリレート〔37モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル％〕）の溶液を、150 mLの0.03 Mのメタノール性フッ化テトラブチルアンモニウム及び追加の100 mLのTHFと共に12時間還流した。減圧下でのロータリーエバポレータ中で蒸発の後で、残留ポリマーを真空オープン中で50℃で48時間乾燥すると、186.3 gのポリ（メタクリル酸〔48モル％〕-b-ベンジルメタクリレート〔37モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル％〕）が得られた。生成物の¹H NMR分析は、トリメチルシリルエステル基が残留しないことを示した。

【0057】20 gのプロックポリマーを7 gの水酸化カリウム（脱イオン水中の45.6%溶液）及び173 gの脱イオン水と、均一な10%ポリマー溶液が得られるまで、混合することによって、プロックポリマーを水酸化カリウムによって中和した。

【0058】製造5：ポリ（メタクリル酸〔48モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル％〕-b-メトキシポリエチレングリコール400メタクリレート〔15モル％〕）；MAA//PEMA//PEG400MA（13//10//4）

【0059】48.2 mLのTHF中の1.72 g（9.9ミリモル）の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン及び2.0 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）の溶液に、20.79 gのトリメチルシリルメタクリレート及び50 mLのビス（ジメチルアミノ）メチルシラン（添加を開始する前に60分間放置せしめた）の混合物を添加した。モノマーの添加の後で、反応混合物の温度は40分の間に25℃から34℃に次第に上がって、そして次に15分の間に28℃に下がったが、そこで、21.3 gの2-フェニルエチルメタクリレート及び50 mLのビス（ジメチルアミノ）メチルシラン（添加を開始する前に60分間放置せしめた）の混合物を5分間の間に添加した。反応混合物の温度は38℃に上がり、そして1 mLのテトラブチルアン

16

モニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）を添加した。モノマーの添加が始まった18分後に、温度は最高の40℃に達し、そして次に45分の間に31℃に下がったが、そこで、18 gのメトキシポリエチレングリコール400メタクリレート（Polysciences, Inc. 製）及び500 mLのビス（ジメチルアミノ）メチルシラン（添加を開始する前に60分間放置せしめた）の混合物を10分の間に添加した。追加の1.0 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）を添加した。18分及び温度の2℃の上昇の後で、2.0 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）を添加し、そしてこの混合物を一晩攪拌しそして次に5モル当量（開始剤に対して）のメタノールによってクエンチした。アリコートのNMR分析は、ポリ（トリメチルシリルメタクリレート〔48モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル％〕-b-メトキシポリエチレングリコール400メタクリレート〔15モル％〕）の溶液中に残留モノマーが存在しないことを示した。27 mLのフッ化テトラブチルアンモニウム3水和物（メタノール中で0.03 M）の添加の後で、反応混合物を8時間還流で攪拌した。溶媒を減圧下で除去し、そして残渣を30℃で真空オープン中で乾燥すると、定量的な収率のポリ（メタクリル酸〔48モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル％〕-b-メトキシポリエチレングリコール400メタクリレート〔15モル％〕）が得られた。

【0060】20 gのプロックポリマーを5.5 gの水酸化カリウム（脱イオン水中の45.6%溶液）及び174.5 gの脱イオン水と、均一な10%ポリマー溶液が得られるまで、混合することによって、プロックポリマーを水酸化カリウムによって中和した。

【0061】製造6：ポリ（メタクリル酸〔46.8モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔14.4モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔38.8モル％〕）；MAA//ETEGMA//PEMA（13/4//10）

【0062】40 mLのTHF中の2.53 g（2.93 mL、14.5ミリモル）の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン及び0.5 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）の溶液に、29.8 g（33.7 mL、0.189モル）のトリメチルシリルメタクリレート及び14.5 g（14.5 mL、0.0582ミリモル）のエトキシトリエチレングリコールメタクリレートの混合物を滴加した。反応混合物の温度は26℃から40℃に上がった。追加の0.5 mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1 M）の添加の後で、温度は57℃に上がった。温度が29℃に下がった時に、0.3 mLのテトラブチ

ルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1M）を添加し、引き続き29.9g（29.6mL、0.157モル）の2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）及び45g（48.1mL、450ミリモル）のメチルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）の混合物を滴加した。すべてのモノマーが添加されそして温度が下がり始めた後で、172g（170mL、903ミリモル）の2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）の添加を始めた。添加が完了しそして温度が下がり始めた時に、88.7g（88.7mL、360ミリモル）のエトキシトリエチレングリコールメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）を、添加漏斗から滴加した。¹H NMRによる溶液のアリコートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。溶液を真空中で蒸発させると、456gのポリ（ジメチルアミノエチルメタクリレート〔28.3モル％〕-コメチルメタクリレート〔18.8モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37.8モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15.1モル％〕）が得られた。

【0063】20gのブロックポリマーを6.8gの水酸化カリウム（脱イオン水中の45.6％溶液）及び173.2gの脱イオン水と、均一な10％ポリマー溶液が得られるまで、混合することによって、ブロックポリマーを水酸化カリウムによって中和した。

【0064】製造7：ポリ（ジメチルアミノエチルメタクリレート〔28.3モル％〕-コメチルメタクリレート〔18.8モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37.8モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15.1モル％〕）、DMAEMA/MMA//PEMA//ETEGMA（7.5/5//10//4）

【0065】400mLのTHF中の15.7g（18.2mL、90.2ミリモル）の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシー-2-メチル-1-プロペン及び0.3mLのテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中で0.1M）の溶液に、106g *

成分

成分	量（重量部）
FW18、カーボンブラック顔料（Degussa Corp. 製）	40
製造1で得られたポリマー（10％溶液）	200
脱イオン水	160

上で述べた成分を、塊や乾いた凝集物が見えなくなるまで、機械的攪拌によってプラスチックビーカー中で予備混合した。この混合物を、約10,000psiの液体圧力下でそれを相互作用室を5回通過させることによってマイクロ流動化装置（Microfluidics Corp. 製）中で分散させた。生成した顔料分散物は、Brookhaven BI-90粒径計によって測定して111nmの平均粒径を有し1※

成分

成分	量（重量部）
FW18、カーボンブラック顔料（Degussa Corp. 製）	200
製造2で得られたポリマー	1,000
脱イオン水	800

*（114mL、677ミリモル）のジメチルアミノエチルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）及び45g（48.1mL、450ミリモル）のメチルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）の混合物を滴加した。すべてのモノマーが添加されそして温度が下がり始めた後で、172g（170mL、903ミリモル）の2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）の添加を始めた。添加が完了しそして温度が下がり始めた時に、88.7g（88.7mL、360ミリモル）のエトキシトリエチレングリコールメタクリレート（アルゴン下での塩基性アルミナのカラムの上の通過によって精製された）を、添加漏斗から滴加した。¹H NMRによる溶液のアリコートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。溶液を真空中で蒸発させると、456gのポリ（ジメチルアミノエチルメタクリレート〔28.3モル％〕-コメチルメタクリレート〔18.8モル％〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37.8モル％〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15.1モル％〕）が得られた。GPC：Mn=6240、Mw=7770、Mw/Mn=1.24。

【0066】50gのブロックポリマーを、テトラヒドロフラン及びイソプロパノール（重量で3：2）の混合物50gによって予備的に濡らしそして次に13.5gのリン酸（脱イオン水中の47.5％溶液）及び219.8gの脱イオン水と、均一な15％ポリマー溶液が得られるまで、混合することによって、ブロックポリマーをリン酸によって中和した。

【0067】対照1：ランダムポリマー-MAA/PEMA/ETEGMA（13/10/4）を使用する顔料分散物の製造

以下の手順を使用して、黒色顔料分散物を製造した：

40※0％顔料濃度を有していた。この分散物を、1ミクロンの高効率フィルターバッグ（3M Filtration Products社製）を通して濾過した。最終pHは8.26であった。

【0068】実施例1：ABCトリブロックポリマー-MAA//PEMA//ETEGMA（13//10//4）を使用する顔料分散物の製造

以下の手順を使用して、黒色顔料分散物を製造した：

19

上で述べた成分を、対照1中で記述したように予備混合しそして分散し、そして逡過すると、Brookhaven BI-90粒径計によって測定して114nmの平均粒径を有する10%顔料濃厚物が得られた。最終pHは7.57であった。

*

成 分	量 (重量部)
FW200、カーボンブラック顔料(Degussa Corp.製)	30
製造3で得られたポリマー	100
脱イオン水	70

上で述べた成分を、プラスチックビーカー中で予備混合しそして機械的に3時間攪拌した。1.0gのKOH(45.6%溶液)を添加してpHを調節し、そしてこの混合物を一晩乾燥した。更に1.0gのKOH(45.6%溶液)を添加し、そしてこの混合物を対照1中で記述したように分散及び逡過すると、Brookhaven BI-90粒径計

10※計によって測定して106nmの平均粒径を有する10%顔料濃厚物が得られた。最終pHは7.37であった。

【0070】実施例3: ABCトリブロックポリマーM AA//BzMA//ETEGMA(13//10//4)を使用する顔料分散物の製造

以下の手順を使用して、黒色顔料分散物を製造した:

成 分	量 (重量部)
FW18、カーボンブラック顔料(Degussa Corp.製)	40
製造4で得られたポリマー(10%溶液)	200
脱イオン水	160

上で述べた成分を、対照1中で記述したように予備混合し、分散し、そして逡過すると、Brookhaven BI-90粒径計によって測定して118nmの平均粒径を有する10%顔料濃厚物が得られた。最終pHは7.35であった。

★

成 分	量 (重量部)
FW18、カーボンブラック顔料(Degussa Corp.製)	40
製造5で得られたポリマー(10%溶液)	200
脱イオン水	160

上で述べた成分を、対照1中で記述したように予備混合し、分散し、そして逡過すると、Brookhaven BI-90粒径計によって測定して116nmの平均粒径を有する10%顔料濃厚物が得られた。最終pHは8.88であった。

☆

成 分	量 (重量部)
FW18、カーボンブラック顔料(Degussa Corp.製)	40
製造6で得られたポリマー(10%溶液)	200
脱イオン水	160

上で述べた成分を、対照1中で記述したように予備混合し、分散し、そして逡過すると、Brookhaven BI-90粒径計によって測定して116nmの平均粒径を有する10%顔料濃厚物が得られた。最終pHは7.93であった。

◆

成 分	量 (重量部)
Sunfast マゼンタ 122 (プレスケーキ、52.7%顔料、Sun Chemical Corp.製造)	75.9
製造7で得られたポリマー	133.3
脱イオン水	57.7

上で述べた成分を、混合しそして機械的に3時間攪拌した。この混合物を、マイクロ流動化装置を続けて30分間通過させることによって分散させ、そして次に脱イオン

50 * 水で希釈して10%顔料濃厚物にしそして対照1におけるように逡過した。この分散物は、Brookhaven BI-90粒径計によって測定して148nmの平均粒径を有して

20

*【0069】実施例2: ABCトリブロックポリマーM AA//PEMA/DMAEMA//ETEGMA(13//8//2//4)を使用する顔料分散物の製造

以下の手順を使用して、黒色顔料分散物を製造した:

20★【0071】実施例4: ABCトリブロックポリマーM AA//PEMA//PEG400MA(13//10//4)

を使用する顔料分散物の製造

以下の手順を使用して、黒色顔料分散物を製造した:

☆【0072】実施例5: ABジブロックポリマーMAA /ETEGMA//PEMA(13/4//10)を使用する顔料分散物の製造

以下の手順を使用して、黒色顔料分散物を製造した:

◆【0073】実施例6: ABCトリブロックポリマーDMAEMA/MMA//PEMA//ETEGMA(7.5 /5//10//4)を使用する顔料分散物の製造

以下の手順を使用して、マゼンタ顔料分散物を製造した:

いた。最終pHは4.12であった。

【0074】安定性テスト：インクのサンプルを、各々が-20℃で4時間と70℃で4時間から成る4回の温度サイクルにさらした後で、デルタnmの粒径変化を測定することによって（Brookhaven BI-90粒径計、Brookhaven Instrument Corp.製使用）、分散安定性を測定し*

*た。サンプルの顔料濃度は、全インク重量の5%であった。共溶媒は、全液体キャリア媒体の8%でテストされた。界面活性剤は、全液体キャリア媒体の3%でテストされた。結果を以下の表1に示す。

【0075】

【表1】

共溶媒または界面活性剤	デ ル タ nm					
	C1	E1	E2	E3	E4	E5
共 溶 媒：						
ネオペンチルグリコール(2,2-ジメチル-1,2-プロパンジオール)	13	7	0	0	0	12
3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール	50	15	0	9	3	10
1,2,4-ブタントリオール	2	13	9	18	2	5
Dowanol ^(R) TBH	F ¹	42	10	27	100	15
ブチルカルビトール	F	64	1	21	148	14
Liponic ^(R) EG-1	1	5	1	0	5	0
N-アセチルエタノールアミン	9	6	7	14	3	113
1-エチル-2-ピロリジノン	5	0	17	7	0	22
1,4-シクロヘキサジメタノール	5	44	0	4	0	12
界面活性剤：						
Merpol ^(R) SH	96	45	0	25	33	27
Aerosol ^(R) MA-80/Aerosol ^(R) (2/1)	64	26	0	23	23	18
Surfynol ^(R) CT-136	41	28	0	15	27	16
Surfynol ^(R) 465	47	32	0	10	4	12
Triton ^(R) X-100	50	25	30	31	18	7
Synthrapol ^(R) KB	152	46	0	27	42	20

【0076】ネオペンチルグリコール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、ブチルカルビトール、N-アセチルエタノールアミン、1-エチル-2-ピロリジノン、1,4-シクロヘキサジメタノールは、Aldrich Chemical Co.から入手した。Dowanol^(R) TBHは、Dow Chemical社から入手した。Liponic^(R) EG-1は、Lipo Chemicals Inc.から入手した。Merpol^(R) SHは、E.I. Du Pont Co.から入手した。Aerosol^(R) MA-80及びOTは、American Cyanamid Co.から入手した。Surfynol^(R) CT-136及び465は、Air Products and Chemicals, Inc.から入手した。Triton^(R) X-100は、Rohm & Haas Co.から入手した。Synthrapol^(R) KBは、ICI Americas, Inc.から入手した。¹F=大 ※50

※な凝集となる。

【0077】実施例1中のポリマー分散剤のCブロックはDowanol TBH及びブチルカルビトールと類似の構造を有するので、これらの共溶媒を含む分散物中の対照1を凌ぐ安定性の劇的な改善が得られた。実施例2においては、ポリマー分散剤は、FW200カーボンブラックの酸性表面(pH=2.5)と相互作用する、センターBブロック中のアミン官能基を有する。テストされた共溶媒及び界面活性剤に関して、分散物はずっと改善された安定性を示した。

【0078】印刷テスト：

テスト#1：以下の組成を有する黒色インクを調合した：

23

成 分	量 (重量部)
実施例2の顔料濃厚物	8.0
ジエチレングリコール	1.0
ブチルカルビトール	1.0
脱イオン水	10.0

このインクを、サーマルインクジェットペンに満たし、そしてHewlett Packard DeskJetインクジェットプリンターによってGilbertボンド紙(25%綿、MeadCo.製)上に印刷した。それは滑らかに印刷し、そしてこの印刷*

成 分	量 (重量部)
実施例1の顔料濃厚物	8.0
Liponic ^(R) EG-1	1.5
Triton ^(R) X-100	0.2
脱イオン水	10.3

このインクを、サーマルインクジェットペンに満たし、そしてHewlett Packard DeskJetインクジェットプリンターによってGilbertボンド紙(25%綿、MeadCo.製 ※

24

*は0.91の光学濃度を有し、そしてインクは紙を通して非常に急速に浸透した。

【0079】テスト#2:以下の組成を有する黒色インクを調査した:

量 (重量部)
8.0
1.5
0.2
10.3

※造)上に印刷した。それは滑らかに印刷し、そしてこの印刷は1.27の光学濃度を有する非常に鋭いエッジを有していた。

【手続補正書】

【提出日】平成5年6月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水性キャリア媒体、
(b) 粒状固体、並びに
(c) 親水性ポリマーであるAブロック、粒状固体に結合することができるポリマーであるBブロック、及び疎水性または親水性ポリマーである、AまたはBブロックとは異なるCブロックを含み、そしてA及びCブロックが末端ブロックであるABCトリブロックポリマーを含む、改善された安定性を有する水性分散物。

成 分	量 (重量部)
実施例2の顔料濃厚物	8.0
ジエチレングリコール	1.0
ブチルカルビトール	1.0
脱イオン水	10.0

このインクを、サーマルインクジェットペンに満たし、そしてHewlett Packard DeskJetインクジェットプリンターによってGilbertボンド紙(25%綿、Mead Co. 製)上に印刷した。それは滑らかに印刷し、そしてこの印刷は0.91の光

成 分	量 (重量部)
実施例1の顔料濃厚物	8.0
Liponic ^(R) EG-1	1.5
Triton ^(R) X-100	0.2
脱イオン水	10.3

【請求項2】 ABCトリブロックが、メタクリレート、アクリレート、ビニル芳香族、ジエン炭化水素、ラクトン、ラクタム、オキサゾリン、エポキシド、オキセタン、チオエポキシド、アルキルビニルエーテル及びトリアルキルシリルビニルエーテルから成る群から選ばれたモノマーから製造される、請求項1記載の分散物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】印刷テスト:

テスト#1:以下の組成を有する黒色インクを調査した:

学濃度を有し、そしてインクは紙を通して非常に急速に浸透した。
テスト#2:以下の組成を有する黒色インクを調査した:

量 (重量部)
8.0
1.5
0.2
10.3

このインクを、サーマルインクジェットペンに満たし、そしてHewlett Packard DeskJet インクジェットプリンターによってGilbertボンド紙(25%綿、Mead Co. 製造)上に印刷した。それは滑らかに印刷し、そしてこの印刷は1.27の光学濃度を有する非常に鋭いエッジを有していた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】本発明の要旨およびその実施態様を以下に要約して示す。

1. (a) 水性キャリア媒体、(b) 粒状固体、並びに(c) 親水性ポリマーであるAブロック、粒状固体に結合することができるポリマーであるBブロック、及び疎水性または親水性ポリマーである、AまたはBブロックとは異なるCブロックを含み、そしてA及びCブロックが末端ブロックであるABCトリブロックポリマーを含む、改善された安定性を有する水性分散物。
2. 粒状固体が顔料でありそして該水性キャリア媒体が水及び有機溶媒を含む、前項1記載の分散物。
3. Aブロックが、ポリ(ビニルアルコール)、アクリル系ホモポリマー、アクリル系コポリマー及びポリエチレンオキシドから成る群から選ばれる、前項1または2記載の分散物。
4. Aブロックが、酸モノマー、アミノモノマー及び水溶性モノマーから成る群から選ばれたモノマーから製造されたアクリル系ホモポリマーまたはコポリマーである、前項3記載の分散物。
5. 該モノマーが中和剤によって中和される、前項4記載の分散物。
6. 該モノマーがAブロックの総重量を基にして10~100重量%の範囲にある、前項4記載の分散物。
7. Aブロックが該ブロックポリマーの総重量を基にして約10~90重量%を構成する、前項1記載の分散物。
8. Bブロックが疎水性相互作用を通じて粒状固体に結合する、前項1または2記載の分散物。
9. Bブロックがポリ(n-ブチルメタクリレート)である、前項8記載の分散物。

22. ABCトリブロックがメタクリル酸//フェニルエチルメタクリレート//

エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(13//10//4)である、前

項1または2記載の分散物。

10. Bブロックが芳香族相互作用を通じて粒状固体に結合する、前項1または2記載の分散物。

11. Bブロックがベンジルメタクリレートのホモポリマーまたはコポリマーである、前項10記載の分散物。

12. Bブロックが2-フェニルエチルメタクリレートのホモポリマーまたはコポリマーである、前項10記載の分散物。

13. Bブロックがイオン結合を通じて粒状固体に結合する、前項1または2記載の分散物。

14. Bブロックが塩基性基を含みそして粒状固体が酸性基を含む、前項13記載の分散物。

15. Bブロックが共有結合を通じて粒状固体に結合する、前項1または2記載の分散物。

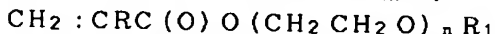
16. Cブロックが親水性である、前項1または2記載の分散物。

17. Cブロックが疎水性である、前項1または2記載の分散物。

18. Cブロックが、ブチルメタクリレート及びエトキシトリエチレングリコールメタクリレートから成る群から選ばれたモノマーから製造される、前項1または2記載の分散物。

19. ABCトリブロックが、メタクリレート、アクリレート、ビニル芳香族、ジエン炭化水素、ラクトン、ラクタム、オキサゾリン、エポキシド、オキセタン、チオエポキシド、アルキルビニルエーテル及びトリアルキルシリルビニルエーテルから成る群から選ばれたモノマーから製造される、前項1記載の分散物。

20. ABCトリブロックが、一般構造式：



〔式中、RはHまたはメチルであり、R₁は1~4個の炭素原子を有するアルキルまたはフェニルであり、そしてnは1~20である〕のオリゴエーテル部位を有するモノマーから製造される、前項1または2記載の分散物。

21. 該モノマーが、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチルメタクリレート及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレートから成る群から選ばれる、前項20記載の分散物。

23. ABCトリブロックがメタクリル酸//フェニルエチルメタクリレート/
ジメチルアミノエチルメタクリレート//エトキシトリエチレングリコールメタク
リレート(13//8/2//4)である、前項1または2記載の分散物。

24. ABCトリブロックがジメチルアミノエチルメ
タクリレート/メチルメ
タクリレート//フェニルエチルメタクリレート//エトキシトリエチレングリコー
ルメタクリレート(7.5/5//10//4)である、前項1または2記載の分散

物。

25. 有機溶媒、重合体バインダー、水溶性ポリマ
ー、水分散性ラテックスエマルジョン、増粘剤、融合助
剤、界面活性剤、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、チキソ
トロップ剤及び被膜助剤から成る群から選ばれた少なく
とも一種の有機成分を更に含む、前項1または2記載の
分散物。

26. 有機溶媒が少なくとも一個のヒドロキシル基を
有する水溶性有機溶媒である、前項2記載の分散物。

27. 粒状固体が約0.01~5ミクロンのサイズを
有する、前項1または2記載の分散物。

28. 粒状固体が、顔料、コロイド状銀ハロゲン化
物、金属様フレーク、除草剤、殺虫剤及び生体材料から
成る群から選ばれる、前項1記載の分散物。

フロントページの続き

(72)発明者 アイアラ・バーナード・デイツカー
アメリカ合衆国デラウェア州19810. ウイ
ルミントン. ジエフリーロード1016

(72)発明者 ウォールター・レイモンド・ハートラー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19348.
ケネットスクエア. パーカーズビルロード
1375

THIS PAGE BLANK (USPTO)